

52. *Lupin M.S., Powell I., Shaw B.L.* J. Chem. Soc. (A), 1966, № 10, p. 1410.
53. *Lupin M.S., Shaw B.L.* Tetrahedron Lett., 1964, № 15, p. 883.
54. *Stevens R.R., Shier G.D.* J. Organometal. Chem., 1970, v. 21, № 2, p. 495.
55. *Hughes R., Powell I.* Ibid., 1969, v. 20, № 1, p. 17.
56. *Hughes R., Powell I.* Ibid., 1976, V. 11, № 4, p. 495.
57. *Medema D., van Helden R., Kohll C.F.* Inorg. Chim. Acta., 1969, v. 3., № 2, p. 255.
58. *Nakamura A., Kim P., Nagihara N.* J. Organometal. Chem., 1965, v. 3, № 5, p. 355.
59. *Broadbent T.A., Pringle G.E.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2009.
60. *Gamborotta S., Alpert H. J.* Org. Chem., 1972, v. 11, p. 644.
61. *Keijsper J., Arnoldy P., Doyle M., Drent E.* Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1996, v. 115, № 4, p. 248—255.
62. US Patent № 5,081,286, 1992.
63. Patent WO № 9727160, 1997.
64. US Patent № 5,756,828, 1998.
65. US Patent № 5,364,957, 1994.
66. *Yagyu T., Suzaki Y., Osakada K.* Organometallics, 2002, v. 21, № 10, p. 2088—2094.
67. *Grigg R., Monteith M., Sridharan V., Terrier C.* Tetrahedron, 1998, v. 54, p. 3885—3894.
68. *Grigg R., Brow S., Sridharan V., Uttley M.D.* Tetrahedron Lett., 1997, v. 38, p. 5031—5034; Ibid., 1997, v. 38, p. 4489—4492.
69. *Okuro K., Alper H. J.* Org. Chem., 1997, v. 62, p. 1566—1567.
70. US Patent № 5,166,411, 1992.
71. US Patent № 5,179,225, 1993.
72. *Макарова Е.М., Корнеева Г.А., Сливинский Е.В.* Нефтехимия, 2001, т. 41, № 3, с. 209—212.
73. *Корнеева Г.А., Караськова Е.М., Скрылева Е.А. и др.* Там же, 2003, т. 43, № 1, с. 20—27.
74. *Корнеева Г.А., Караськова Е.М., Макаров М.Г., Сливинский Е.В.* Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 1, с. 1—4.
75. *Fatutto D., Toniolo L., Chaudhari R.V.* Catal. Today, 1999, v. 48, p. 49—56.
76. *Drent E., Budzelaar P.H.M.* Chem. Rev., 1996, v. 96, № 5, p. 663—691.

УДК 546.9:541.128

Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов

А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ ЛИСИЦЫН — доктор химических наук, руководитель группы металлоорганических катализаторов Института катализа СО РАН. Область научных интересов: нанесенные катализаторы, содержащие платиновые металлы.

ВАЛЕНТИН НИКОЛАЕВИЧ ПАРМОН — академик РАН, директор Института катализа СО РАН. Область научных интересов: катализ и фотокатализ, химическая кинетика в конденсированных фазах, химическая радиоспектроскопия, термодинамика неравновесных процессов, химические методы преобразования и аккумулярования различных видов энергии, нетрадиционные и возобновляемые энергоресурсы.

ВАЛЕРИЙ КУЗЬМИЧ ДУПЛЯКИН — доктор химических наук, заместитель директора по науке Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления и технологии катализаторов, каталитические превращения углеводородов.

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛИХОЛОБОВ — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: металлокомплексный катализ, каталитический синтез органических соединений.

630090 Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, тел. (383)330-82-69, факс (383)330-47-19, E-mail parmon@catalysis.ru

644040 Омск, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-04-50, факс (3812)64-61-56, E-mail val@incat.okno.ru

Введение

Нанесенные металлические катализаторы составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов. По числу проводимых на них процессов, разнообразию конвертируемых субстратов, важности и совокупной стоимости конечных продуктов внутри этой группы выделяются катализаторы, содержащие благородные металлы. Исключительная ценность данных катализаторов явилась причиной интенсивных

исследований их свойств. Результаты таких исследований обобщены в многочисленных обзорах и монографиях (см., например, [1—9]). Палладиевым катализаторам посвящен специальный выпуск журнала Journal of Molecular Catalysis, который содержит, в частности, обзоры по синтезу моно- и биметаллических Pd катализаторов [10, 11].

Большинство из опубликованных статей содержат сведения по отдельным физико-химическим или ката-

литическим свойствам палладиевых катализаторов. Значительно меньшую группу составляют исследования зависимости свойств катализатора от метода приготовления. Совсем мало примеров изучения генезиса катализаторов, а также попыток разобраться в дизайне каталитической системы на молекулярном уровне.

Приготовление катализаторов включает длинную цепь разнообразных химических превращений. Последние начинаются уже при растворении исходного соединения металла, которое в зависимости от концентрации, температуры, облучения светом и т. п. может менять состав и структуру, вступая в различные реакции диссоциации, гидролиза (сольволиза), деполимеризации или олигомеризации. Еще более существенная трансформация предшественника протекает при его закреплении на носителе (лигандное замещение, окислительно-восстановительные реакции, дегградация би- и полиядерных комплексов и другие процессы), чему способствует увеличение на несколько порядков локальной концентрации комплекса при нанесении. Сушка и термообработка, которые обычно относят к «физическим» процессам, тоже имеют химическую составляющую.

В идеале дизайн активного центра требует полного контроля химических превращений предшественника металла в процессе синтеза катализатора. К сожалению, это пока находится на границе или за пределами возможностей современных физико-химических методов, особенно в применении к гетерогенным катализаторам с низким содержанием нанесенного компонента. В связи с этим представляется полезным обобщение имеющихся результатов исследований роли отдельных факторов при синтезе и использовании каталитических систем. В настоящем обзоре мы предприняли такую попытку в отношении Pd катализаторов, опираясь на накопленный нами опыт работы с катализаторами, содержащими металлы платиновой группы на углеродных и оксидных носителях. При этом мы старались выделить те вопросы, которые, на наш взгляд, пока не получили должного внимания.

Способы нанесения металла на поверхность

Самый прямой способ получения нанесенных частиц металла заключается в испарении металла и конденсации его паров на оксидной или углеродной подложке. Варьируя температуру носителя, скорость напыления, степень покрытия и другие параметры, можно получить на поверхности однородные и достаточно мелкие кристаллиты. В настоящее время этот метод дает возможность отслеживать изменение свойств металлических частиц при дискретном изменении числа составляющих их атомов (см. обзор [12] по свойствам нанокластеров Pd и др. металлов). В применении к пористым носителям проводят соконденсацию паров металла и органического растворителя при низкой температуре (метод Клубунда [13]). Получить катализатор в одну стадию позволяет и значительно более простое по аппаратурному оформлению «осаждение химических паров», когда испарению подвергают соединения металла, способные разлагаться до металла при контакте с заранее нагретым носителем (как один из примеров — синтез образцов Pt/C в работе [14]).

Синтезы в жидкой фазе достаточно часто проводят через предварительное формирование в растворе коллоидных частиц металла, добавляя затем эти коллоиды к суспензии носителя. К настоящему времени разработано множество вариантов этого метода; коллоидные частицы металла стабилизируют различными добавками, экстракцией в органический растворитель, формированием внутри обратных мицелл и т.п. Размер частиц иногда сохраняется на уровне 1 нм (см., например, [15]), но, как правило, катализаторы из коллоидов не отличаются высокой дисперсностью (см. работу [16] по синтезу образцов Pd/C). При получении биметаллических катализаторов данный способ позволяет варьировать распределение двух металлов внутри и на поверхности коллоидной частицы (например, работа [17] с образцами PdAu/C). В последнее время повышенный интерес вызывают синтезы моно- и биметаллических частиц определенного размера посредством инкапсулирования предшественника металла внутри дендримеров с последующим мягким восстановлением боргидридом натрия (работа [18] с образцами PdPt).

На другом полюсе находятся способы, при которых и металл, и носитель формируют одновременно. В приложении к катализаторам на оксидных носителях это так называемый золь-гель метод, когда проводят соосаждение оксидных фаз. Катализаторы этого типа с углеродным носителем получают через сокарбонизацию. В последнем случае предшественник металла вводят в самые разные предшественники углерода — от древесины, ионообменных смол и целлюлозы до индивидуальных соединений с органическими кислотами. К этой группе можно отнести и получение катализатора термическим разложением интеркалированных соединений графита («графимет»). Углеродный носитель можно «создать» и в самую последнюю очередь, проводя разложение CO или углеводородов на нанокристаллитах металла, в том числе — нанесенных на оксидную матрицу; в последнем случае «вырастает» углеродный «стебель», на конце которого находится частица металла, и система выглядит как «тюльпановое поле» [19].

Некоторые из указанных выше методов широко применяют при проведении научных исследований в области химии поверхности, некоторые имеют перспективы и для практического применения. Соосаждение гидроксидов дает неоспоримое преимущество в повышении устойчивости активной фазы к спеканию, то есть, в решении проблемы, остро стоящей для Pd катализаторов глубокого окисления, работающих при температурах до 1000 °C [20]. В свою очередь, катализаторы, полученные сокарбонизацией, обладают молекулярно-ситовым эффектом и обеспечивают химические превращения малых молекул без вовлечения в реакцию более крупных [9]. Тем не менее, сильное взаимодействие активного компонента и носителя в данном случае отражается и на доступности активного компонента, который оказывается в существенной степени капсулированным в носителе.

По этой и некоторым другим причинам катализаторы с дорогостоящим платиновым металлом для практического использования предпочитают готовить нанесением растворимого предшественника металла

на заранее сформированный носитель. Дальнейшее рассмотрение мы ограничиваем только этим случаем. Мы также оставляем без обсуждения такие интересные носители, как цеолиты, принимая во внимание, что химия палладиевых систем на цеолитной матрице рассмотрена в отличном обзоре Захтлера [21].

Генезис катализаторов, получаемых нанесением хлорида палладия на оксидные носители

Как и при синтезе катализаторов с другими платиновыми металлами, при промышленном получении Pd катализаторов часто исходят из галоидных металлокомплексов, в частности H_2PdCl_4 . Доступность хлорпалладиевой кислоты и хорошая растворимость в воде делают ее почти идеальным реагентом для получения катализаторов на основе Al_2O_3 , наиболее важного из оксидных носителей для платиновых металлов.

Благодаря амфотерности оксида алюминия, в кислой среде его поверхность приобретает положительный заряд, причем электростатическое взаимодействие между протонированными OH-группами носителя и отрицательно заряженным ионом $[PdCl_4]^{2-}$ дает возможность адсорбировать до нескольких % (масс.) металла. Введение в пропиточный раствор конкурирующих анионов других кислот позволяет воздействовать на прочность адсорбции $[PdCl_4]^{2-}$ и тем самым регулировать распределение металла по зерну носителя. Способы, использующие конкурентную адсорбцию и позволяющие создавать самые разнообразные виды распределения (корочковое, типа «яичный белок» и «желток» и т.п.) к настоящему времени хорошо разработаны и нет необходимости их обсуждать. Вместе с тем тривиальность стадии нанесения предшественника является лишь кажущейся, при проведении этой стадии возникает достаточно много осложнений. Уже в первых работах отмечалось, что нанесение может сопровождаться частичным растворением носителя, изменениями pH маточного раствора и концентрации в нем свободных ионов. Это приводит к существенным изменениям в состоянии как поверхности носителя, так и состава наносимого комплекса, вплоть до образования нейтральных комплексов, не способных к электростатическому взаимодействию с поверхностью.

Взаимодействие между носителем и предшественником металла, проявляющееся в переходе последнего из раствора на поверхность, является непременным условием для реализации высокой дисперсности металла в конечном катализаторе. Вместе с тем, равномерное распределение мономерного комплекса при адсорбции не гарантирует сохранения предшественника в виде мономолекулярного слоя даже на стадии низкотемпературной сушки. Агрегация нанесенного компонента в частицы с размером около 2 нм отмечалась, например, в работах [22] и [23], проводившихся с адсорбированным хлоридным и аминным комплексом, соответственно, на углеродном носителе и силикагеле; авторы [23] даже считают стадией сушки определяющей для дисперсности катализаторов.

В этом плане имеют преимущества такие способы нанесения, при которых первоначальное закрепление предшественника ионным обменом «подкрепляется» лигандным обменом хлорид-ионов в металлокомплексе на поверхностные группы носителя. О прочности прививки комплекса к поверхности обычно судят по

совокупному результату обработок на всех стадиях приготовления катализатора, например, по дисперсности металла после восстановления. Возможность получения количественной информации по прочности закрепления металлокомплекса на носителе дает используемое нами дифференцированное элюирование предшественника при последовательной обработке образцов растворами элюентов различной силы, например, одно-, двух- и трехосновными кислотами. На рис. 1 приведен пример для Pt катализатора, полученного пропиткой $\gamma-Al_2O_3$ раствором H_2PtCl_6 . Из рисунка видно, что примерно половина платины легко удаляется под действием хлорной кислоты, еще 30% — при последующей обработке серной и лимонной кислотами и почти пятая часть платины остается на носителе по завершении данного опыта. Для Pd катализаторов при таком элюировании, как правило, четко проявляется лишь первый пик.

Показано [24], что поляризационное влияние носителя позволяет в ряде случаев ускорить обмен лигандов на несколько порядков. В результате уже слабый нагрев смеси (например, до 90 °С в течение 1 ч [25]) способен вызвать координационную привязку к носителю даже таких инертных комплексов, как хлороплатинаты, не говоря уже о лабильных Pd комплексах.

Проведение окислительной обработки при высокой температуре — непременное условие при производстве Pt катализаторов риформинга, которые относятся к наиболее дисперсным металлическим катализаторам. Еще в первых работах [26] в таких катализаторах наблюдали кластеры платины с размером <1 нм, а в определенных условиях на $\gamma-Al_2O_3$ удается получить кластеры платины из 2—3 атомов [27]. В то же время температуру окислительной обработки необходимо поддерживать ниже температуры разложения нанесенного оксида, поскольку металл взаимодействует с носителем слабее, чем исходный оксид, и поэтому менее устойчив к спеканию. Показательный пример такого спекания приведен в работе [28] для катализатора 0,3% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$, когда увеличение температуры предварительной прокали с 500 до 800 °С привело к появлению в катализаторе массивных кристаллитов и падению средней дисперсности металла со 100 до 4%. (Дисперсность в данной статье — число атомов, выхо-

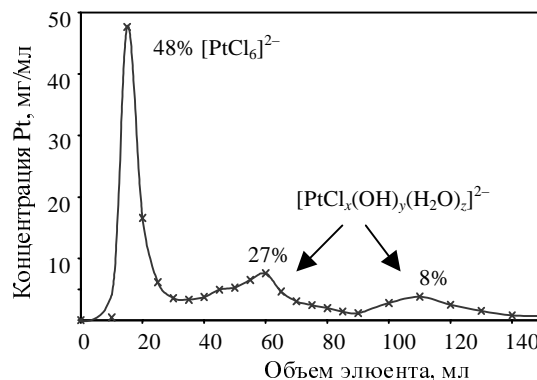


Рис. 1. Градиентное элюирование поверхностных комплексов платины из образца 2%Pt/ Al_2O_3 :

Элюенты: 1н. растворы хлорной, серной и лимонной кислот (последовательно, по 50 мл)

дящих на поверхность частицы металла, по отношению к общему числу атомов, из которых состоит эта частица: $D = N_s / N_{tot}$

Наиболее подробное исследование процессов, протекающих при адсорбции H_2PdCl_4 на Al_2O_3 и последующих термообработках образцов, выполнено Шварцем с сотрудниками [29]. По их данным, первичным процессом, закрепляющим H_2PdCl_4 на поверхности Al_2O_3 , является ионный обмен. После сушки при 385 К образцы содержали как ионы $[PdCl_4]^{2-}$, электростатически связанные с поверхностью, так и сильно связанные с поверхностью частицы $PdCl_xO_y$. Авторы [29] отмечают геометрическое соответствие между структурой планарного $[PdCl_4]^{2-}$ комплекса и различными кристаллографическими гранями Al_2O_3 , на которых закрепляется хлоридный предшественник: на гранях (100) и (110) отрицательно заряженный ион связывается электростатически, тогда как на гранях (111) протекает лигандный обмен.

Сильное взаимодействие с носителем не только обеспечивает формирование малых кластеров металла, но может кардинально менять свойства нанесенного компонента. Этот эффект наиболее исследован для Pt катализаторов. Показано [30], что активная поверхность в алюмоплатиновых катализаторах представляет собой совокупность состояний нанесенного металла, различающихся дисперсностью частиц, координационным числом и степенью окисления атомов платины, а также составом лигандного окружения. Хемосорбционные свойства «ионной» составляющей платины существенно отличаются от массивного металла. Стехиометрический коэффициент H/M_s (число хемосорбированных атомов водорода, приходящихся на один поверхностный атом металла) повышается до 2 и полное удаление адсорбированного водорода становится возможным только при температуре выше 450 °С; значение O/M_s , наоборот, становится равным 0,5 [30, 31].

Установленная в работе [30] линейная корреляция между атомной каталитической активностью катализатора в реакции ароматизации *n*-гептана и числом поверхностных атомов платины в «ионном» состоянии дала основание отнести такие атомы к специфическим центрам ароматизации парафинов. Увеличение доли «ионной платины» — общая тенденция в эволюции промышленных катализаторов риформинга (табл. 1) за

последние 50 лет [32, 33]. Развитые представления легли в основу концепции разработки новых поколений отечественных Pt-содержащих катализаторов риформинга серии ПР, которые в настоящее время обеспечивают производство ароматических углеводородов и высококачественных бензинов в объеме около 2,5 млн. т/год.

По нашему мнению, наличие в катализаторах электронно-дефицитного металла, способам реализации такого состояния, также как и разработке простых и надежных методов тестирования образцов для количественного определения доли «ионно-металлического» компонента пока уделялось незаслуженно мало внимания. Между тем это направление исследований способно обеспечить кардинальный прорыв в ряде новых промышленных технологий, основанных на применении палладиевых катализаторов.

Взаимодействие металла с носителем

В своем обзоре [7] Карпински приводит многочисленные доказательства проявления эффекта сильного взаимодействия палладия с $\gamma-Al_2O_3$, MgO, цеолитами и другими носителями. Взаимодействие проявляется в спектрах РФЭС в увеличении энергии связи Pd $3d_{5/2}$ с уменьшением размера частиц нанесенного палладия, изменении положения этого сигнала (до 1 эВ) для катализаторов Pd/ Al_2O_3 и Pd/C, появлении сигналов Pd^{1+} и Pd^{3+} в спектрах ЭПР и наличии полос в ИК-спектре монооксида углерода, адсорбированного на ионных формах палладия. Ионы палладия оказывались возможным стабилизировать на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, но не SiO_2 , что позволяло многим авторам предполагать стабилизацию ионов металлов в октаэдрических катионных вакансиях оксида алюминия. Однако, прямых доказательств этого механизма взаимодействия до сих пор не получено.

Во многих работах усиление взаимодействия палладия с носителем достигают введением дополнительных элементов (Ce, Sr, V, W, Ti, Ga, Nb и др.). Вместе с тем вызывает интерес и работа [34], в которой на $\gamma-Al_2O_3$ было нанесено просто монослойное покрытие диоксида кремния. Такое модифицирование стабилизировало Al_2O_3 против фазовых превращений при высокой температуре и, вместе с тем, сохранило способность носителя предотвращать спекание нанесенной платины;

Таблица 1

Характеристика алюмоплатиновых промышленных катализаторов

Марка катализатора	Год разработки	Pt, % масс.	Доля поверхностных атомов платины ($Pt_{поверхн}/Pt_{общ}$)	Доля ионной Pt, %	Степень превращения парафиновых углеводородов в ароматические, %*
АП-56	1954	0,55	0,3—0,4	13	< 5
АП-64	1964	0,62	0,6—0,7	25	15—20
КР-104	1978	0,36	0,7—0,8	35	18—22
КР-108	1982	0,36	0,75—0,85	40	20—25
Зарубежный	1994	0,30	0,9	45	30—35
ПР-51	1995	0,25	0,9	55	35

* При риформинге фракции парафинов 85—180 °С при 1,7 МПа, 480 °С, H_2 : углеводород = 6, $V = 2,0 \text{ ч}^{-1}$ (по данным тестирования в ИППУ СО РАН)

при увеличении покрытия до 3-х монослоев платина начинала спекаться в той же степени, как на силикагеле.

Впрочем, иногда стараются получить высокодисперсный Pd катализатор с *минимальным* взаимодействием металл-носитель, предотвратив тем самым характерную для мелких частиц нанесенного металла положительную «подзарядку» из-за переноса электронной плотности на носитель. Примером успешного решения этой задачи может служить работа [35], в которой сформированные на оксиде алюминия высокодисперсные частицы палладия проявили столь же высокую удельную активность в гидрировании полиненасыщенных соединений, как и крупные кристаллиты палладия. Отметим также, что некоторые авторы интерпретируют свои результаты в пользу переноса электрона с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на палладий (например, [36]).

Взаимодействие с носителем восстановленного металла значительно ослаблено по сравнению со взаимодействием между этими компонентами в оксидной форме. Поэтому при восстановлении катализатора повышается вероятность спекания нанесенного компонента. По мнению Центи [20] палладий обладает более высокой устойчивостью к термическому воздействию, чем платина. Однако в литературе можно найти много примеров, свидетельствующих об обратном. Как и в других случаях, степень влияния термических обработок на состояние металла, по-видимому, зависит от совокупности факторов, в том числе — от использованного носителя. В табл. 2 представлен типичный пример изменения дисперсности при повышении температуры для катализаторов Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с близким атомным содержанием металла (данные хемосорбционных измерений). Pd катализаторы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказываются устойчивыми в восстановительной среде при температуре до 400 °С, тогда как платиновые — до 500 °С.

Таблица 2

Дисперсность металла в нанесенных на оксид алюминия катализаторах

Температура восстановления, °С	Дисперсность, %	
	0,25%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
300	79	79
400	68	83
500	52	80
600	34	58
300*	80	78

* После восстановления при 600 °С, реокислительной обработки и повторного восстановления при 300 °С

Повторная окислительная обработка катализатора при определенных условиях позволяет вернуть спеченный металл в высокодисперсное состояние. Соответствующий пример приведен в табл. 2. Диспергирование палладия происходит легче, чем платины. В отличие от катализаторов Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие хлор образцы Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ демонстрируют легкое окисление и «растекание» оксида палладия по поверхности носителя даже при хранении на воздухе. В зависимости от условий, уже через несколько дней после восстанов-

ления Pd катализаторы могут стать неотличимы по цвету от образцов с только что нанесенным хлоридным предшественником.

Палладиевые катализаторы на углеродных носителях

Возможность проведения окислительной реактивации дает неоспоримое преимущество оксидным носителям перед углеродными, что объясняет относительно слабое использование последних в крупнотоннажных процессах органического синтеза. Тем не менее, углеродные носители обладают и рядом достоинств, в первую очередь — электропроводностью, стабильностью в кислых и основных средах и отсутствием собственных сильноокислых или основных центров, провоцирующих побочные процессы. Это обеспечивает катализаторам на углероде широкое распространение и даже незаменимость в процессах тонкого органического синтеза и в топливных элементах.

Считают, что углеродные носители не способны к сильному взаимодействию с нанесенным металлом. Действительно, пока не сообщалось ни о стабилизации металла в ионном состоянии, ни о пониженной восстанавливаемости платиновых металлов на этих носителях, в отличие от периодически появляющихся сообщений о пиках на кривых ТПВ при аномально высокой температуре (>400 °С) для образцов на оксидных носителях (например, данные [29, 37, 38] для Pd катализаторов на цеолите, Al_2O_3 и ZrO_2).

В обзоре [39] выделены три главных следствия «инертности» углеродных носителей в сравнении с оксидными: 1) в то время как связь частиц металла с поверхностью оксидного носителя осуществляется через ионы металла, на углеродной поверхности формируются истинно металлические частицы; 2) в углеродных молекулярных ситах высокодисперсный металл не является электрон-дефицитным, как это имеет место в цеолитах; 3) углеродная поверхность предоставляет больше возможностей для образования однородных биметаллических кристаллитов, тогда как оксидный носитель сильнее взаимодействует с легким металлом и поверхность кристаллита обогащена платиновым металлом.

Инертность углеродного носителя, однако, относительна. При достаточно высокой температуре углерод будет проявлять себя как стехиометрический реагент с восстановительными свойствами и способен полностью восстановить нанесенные компоненты даже при термообработках в инертной газовой среде. Это используют при получении катализаторов для топливных элементов с большим количеством металла (до 50 и более %), особенно при наличии в нанесенной фазе легкого металла. Взаимодействие между палладием и углеродом (особенно — разупорядоченным, «турбостратным» углеродом) проявляется также в образовании карбида металла и может иметь место при относительно невысокой температуре (~300 °С и менее). В результате металл может оказаться полностью или частично зауглероженным, как в объеме, так и на поверхности. Процесс сопровождается существенными изменениями адсорбционных и каталитических свойств, вплоть до полной потери активности. Это одна из главных причин обнаруживаемого различия в свойствах катализаторов на углеродных и оксидных носителях. Влияние различных факторов на образова-

ние карбида и эффект восстановительных и окислительных обработок, позволяющих устранить или уменьшить зауглероживание металла в катализаторах Pd/C достаточно подробно описаны в работах [40—42].

Интересно, что в некоторых монографиях по нанесенным катализаторам (например, [43]) влияние химической природы носителя на способ получения катализатора даже не затрагивается. Между тем проявление углеродными носителями «активности» отнюдь не ограничено областью высокотемпературных обработок. Они отличаются от оксидных значительно более «богатой» химией поверхности, на которой имеются как гидрофильные, так и гидрофобные участки, также как и различные функциональные группы (карбокислые, фенольные, лактонные, олефиновые и др.), концентрацию которых можно варьировать в широких пределах. Отсюда и совершенно иной характер взаимодействия носителя с компонентами среды. С этим, в частности, связан противоположный эффект растворителя на распределение активного компонента по зерну оксидного и углеродного носителей, что отмечалось еще в первых работах, — так, при нанесении хлоридного предшественника из органического растворителя металл равномерно распределяется по углеродной поверхности, а на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дает корочковое покрытие [44]. Таким образом, углеродные носители требуют особой настройки всех операций, связанных с формированием частиц нанесенного компонента. При попытках же прямого переноса сюда приемов синтеза, разработанных для систем на оксидных носителях, вряд ли уместно рассчитывать на положительный результат.

Не удивительно, что влиянию функциональных групп углеродного носителя на свойства нанесенного компонента посвящено большинство работ в этой области. Они достаточно полно рассмотрены в обзоре [9], в котором отмечена противоречивость данных различных авторов по этому вопросу. Укажем лишь, что от признания определяющей роли функционального покрова постепенно приходят к мнению, что он является лишь одним из факторов, действующих в процессе синтеза катализатора. В частности, все большие сомнения вызывает стабилизирующее действие кислородсодержащих групп на спекание металла, поскольку в ходе высокотемпературного восстановления катализатора должно протекать их разложение (катализируемое металлом).

Следует учитывать, что вариация функционального покрова при окислительных или восстановительных обработках практически всегда сопровождается изменением и других характеристик носителя (восстановительного потенциала, пористой структуры, концентрации примесей и др.) и наблюдаемый эффект может быть обусловлен побочными факторами. В своей работе с Pd катализаторами мы обнаружили четкое влияние окислительной обработки носителя на дисперсность металла лишь в двух случаях:

1) при синтезе катализаторов из ацетата палладия на Сибуните (нанесение из раствора в бензоле), когда появление на поверхности карбокислых групп, способных закреплять ацетат лигандным обменом, позволило получить частицы палладия с размером около 1 нм [45];

2) при нанесении анионного комплекса палладия из щелочной среды, когда предварительное окисление угля вело к снижению дисперсности металла из-за увеличения концентрации поверхностных $-\text{COO}-$ групп и усиления отталкивания между поверхностью и отрицательно заряженным предшественником металла.

При получении катализаторов Pd/C по-прежнему предпочитают исходить из H_2PdCl_4 , а в качестве носителя обычно применяют активированные угли (см. обзор [46]) по катализаторам с платиновыми металлами на различных углеродных материалах). На их поверхности удается адсорбировать до 10 и более % (масс.) Pd. При этом закрепление хлорида палладия происходит не только по механизму ионного обмена (как на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), но и с координацией на олефиновых фрагментах боковых граней графитовых микрокристаллитов. Результаты исследований по взаимодействию хлорида палладия с поверхностью углеродных материалов подробно освещены в обзоре [47]. На рис. 2 показаны три типа центров — необратимой, сильной и слабой адсорбции (определяется легкостью удаления хлорида палладия с поверхности под действием различных элюентов).

При нанесении хлорида палладия из кислой среды возникает, однако, несколько осложнений. Первое связано с восстановительным потенциалом углерода, в результате чего наносимый комплекс способен давать металл уже при комнатной температуре. Наиболее ярко это проявляется при добавлении раствора H_2PdCl_4 к заранее смоченным крупным гранулам носителя: из-за высокой концентрации хлорида у внешней поверхности гранул последние быстро покрываются пленкой металлического палладия. При пропитке сухих гранул или добавлении раствора к дробленому носителю процесс протекает на значительно большей части углеродной поверхности и образуются отдельные крупные кристаллиты металла. Последнее обусловлено преимущественным восстановлением ионов палладия на уже зародившихся частицах металла (благодаря электропроводности углеродного носителя, процессы восстановления палладия и окисления соответствующих центров на углеродной поверхности могут быть разделены в пространстве).

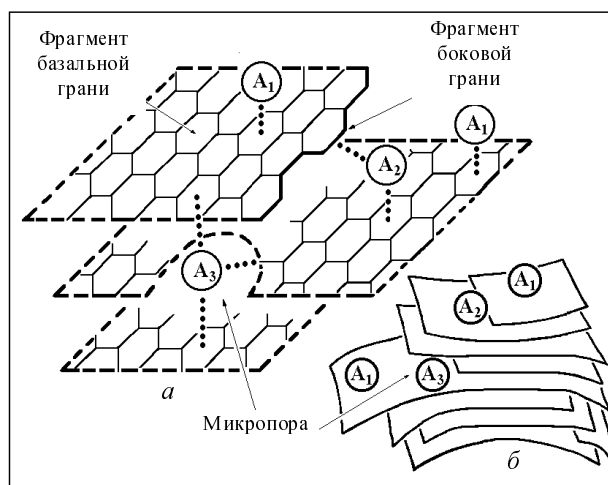


Рис. 2. Центры слабой (A_1), сильной (A_2) и необратимой (A_3) адсорбции H_2PdCl_4 на поверхности углеродных адсорбентов [47]

Отсюда характерное для катализаторов этого типа бимодальное распределение частиц нанесенного металла по размеру: крупные кристаллиты формируются при спонтанном восстановлении палладия и относительно мелкие — уже при действии специально добавляемого восстановителя [48]. Для Pt катализаторов это проявляется в меньшей степени, поскольку имеется возможность остановить восстановление H_2PtCl_6 на стадии образования Pt(II). Ситуацию с Pd катализаторами в определенной степени можно улучшить за счет предварительной выдержки водной суспензии носителя на воздухе, добавки в нее окислителей (перекись, хлориты или нитриты), снижения концентрации предшественника в растворе над носителем (медленное введение раствора при интенсивном перемешивании суспензии) и, наконец, использования в качестве предшественника соединений Pd(IV) [8, 49] или лигандов с окислительными свойствами (как в $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$).

Второе осложнение связано с наличием в обычных углеродных носителях развитой системы щелевидных пор, при локализации в которых предшественника металла и формирующихся впоследствии кристаллитов существенная часть нанесенного компонента может оказаться недоступна для реагентов каталитической реакции. Проведенное нами исследование показало, что при определенных условиях стерический фактор становится определяющим. В работе [50] использовались несколько активированных углей, подвергавшихся предварительным обработкам в токе O_2 , H_2 , NH_3 , Cl_2 или в вакууме, а катализаторы готовились из отрицательно заряженного, нейтрального и катионного комплексов: H_2PdCl_4 (адсорбция из кислой среды), $Pd(OAc)_2$ (из ацетона) и $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ (водный раствор). Предварительные обработки носителей проводились в условиях, которые обеспечили существенные изменения природы и концентрации функциональных групп на углеродной поверхности при относительно слабом изменении пористости.

В табл. 3 представлены результаты, полученные при стандартном тестировании катализаторов на основе микропористых углей AR и Ant в структурно-нечувствительной реакции гидрирования циклогексена. В данном случае определяющим фактором оказывается структура пор исходного угля. Сравнивая образцы, полученные из одного и того же предшественника металла, можно видеть, что по удельной активности катализаторы на основе AR в 2–3 раза превос-

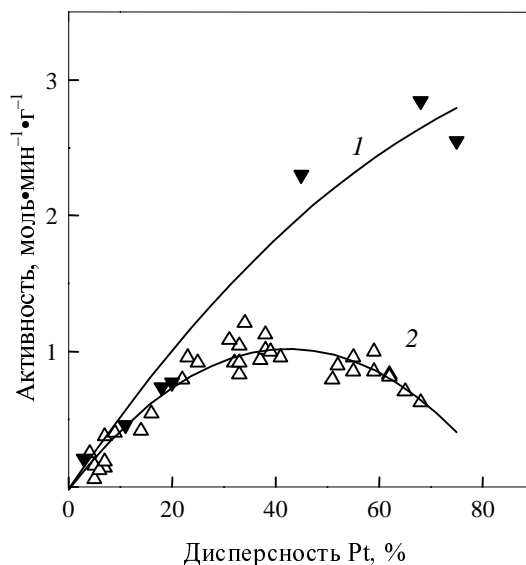


Рис. 3. Активность платиновых катализаторов в гидрировании циклогексена [51]:

1 — 1%Pt/AR1; 2 — 1%Pt/AR2

ходят образцы, приготовленные на активированном угле Ant. В то же время, влияние предварительных обработок этих носителей близко к погрешности определения удельной активности. Эффект микропористой структуры носителя на доступность нанесенного металла отмечен и в работе [51], в которой исследованы Pd и Pt катализаторы, полученные газофазным восстановлением хлоридного предшественника на активированных углях с разной степенью обгара. При этом специально поставленные эксперименты показали, что наблюдаемые закономерности нельзя объяснить действием обычного диффузионного фактора, отнести к влиянию примесей или разнице в степени восстановления катализаторов [51, 52].

Важно, что с уменьшением размера металлической частицы становится возможным ее инкапсуляция в наиболее узких порах и блокировка металла становится более выраженной. На рис. 3 это продемонстрировано на примере образцов Pt/AR2. Можно видеть, что каталитическая активность, отнесенная в данном случае ко всей массе нанесенной платины, увеличивается с дисперсностью металла лишь вначале. В области

Таблица 3

Удельная активность* нанесенных палладиевых катализаторов (1%Pd/C) в гидрировании циклогексена [50], $(\text{моль } H_2) \cdot (\text{г-атом Pd})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Предварительная обработка поверхности носителя	PdCl ₂		Pd(OAc) ₂		[Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	
	Ant	AR	Ant	AR	Ant	AR
—	5	14	11	18	6	40
Окисление	5	20	10	42	18	31
Гидрирование	5	15	9	37	9	29
Аминирование	6	14	10	26	8	23
Хлорирование	6	30	7	25	42	52

* В расчете на поверхностные атомы палладия

средней дисперсности (30–50%) активность образцов Pt/AR2 остается постоянной, а в дальнейшем даже снижается. Таким образом, стремление обеспечить нанесенному металлу высокую дисперсность при использовании того или иного способа приготовления катализатора должно подкрепляться приемами, позволяющими свести к минимуму блокировку высокодисперсных частиц металла в микропорах.

Одним из таких приемов является использование углеродных носителей с мезопористой структурой. Так, наиболее высокую каталитическую активность в работах [50–52] проявили Pd и Pt катализаторы, которые готовились на Сибуните — носителе, отличающемся от обычных активированных углей почти полным отсутствием микропор. Вместе с тем, даже на микропористых углях эффект блокировки металла четко проявляется только при соблюдении определенных условий. Так, на рис. 3 эффект микропористости становится почти не заметен для катализаторов на основе носителя AR1, который подвергался более длительной окислительной активации при получении (средний размер микропор для углей AR2 и AR1 составлял соответственно 1,0 и 1,5 нм).

Природа предшественника металла также может отразиться на доступности нанесенного компонента. Так, благодаря плоской структуре, H_2PdCl_4 легче проникнуть в узкие поры, чем «объемным» аминному и ацетатному комплексам (в органических растворителях последний находится в виде тримера). Поэтому не удивительно, что катализаторы из табл. 3, полученные газофазным восстановлением хлоридного предшественника, существенно ниже по каталитической активности.

Вместе с тем, «объемность» исходного металлокомплекса еще не гарантирует локализации частиц металла на достаточно «открытых» участках углеродной поверхности. Среди прочих факторов, на конечном результате отражается и механизм формирования частиц активного компонента. В связи с этим уместно отметить наши результаты, полученные в продолжение работ с комплексом Pd(0) с дибензилиден-ацетоном $Pd(dba)_2$ ($dba - C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CH-C_6H_5$) [53]. Этот комплекс с объемными ароматическими лигандами может адсорбироваться только в крупных порах носителя. Однако при нагреве адсорбированного комплекса в вакууме или водороде палладий легко «сбрасывает» лиганды и проникает в самые узкие поры. На микропористых носителях из $Pd(dba)_2$ формировались исключительно мелкие частицы металла (<1 нм), но получаемые катализаторы уступали по активности образцам на мезопористом Сибуните, в которых размер частиц палладия составлял 2–3 нм.

Наиболее эффективным способом предотвращения блокировки металла следует признать перевод предшественника перед термиче-

скими обработками в форму легко восстанавливаемых и относительно небольших агрегатов, в которых отдельные ионы металла прочно привязаны друг к другу посредством мостиковых лигандов. В этом плане очень удобным оказывается формирование из хлорида палладия полиядерных гидроксокомплексов (ПГК). Образованию ПГК палладия в растворах H_2PdCl_4 при варьировании pH и солевого фона посвящен цикл работ, результаты которых подробно рассмотрены в обзоре [47]; на рис. 4 приведена схема образования и «старения» ПГК. Установлено, что в водных растворах полиядерная частица выглядит как свернутая в клубок нить, содержащая около 100 атомов палладия; эта нить состоит из плоских квадратов PdO_4 , связанных посредством одного или двух мостиковых атомов кислорода.

Перевод хлорида палладия в гидроксокомплексы в применении к углеродным носителям дает столько преимуществ, что подавляющее большинство описанных в научной и патентной литературе способов синтеза катализаторов Pd/C включают стадию щелочного гидролиза, тогда как их приготовление в кислой среде отошло к старой практике. В этом проявляется принципиальное отличие от катализаторов на оксидных носителях; последние не способны адсорбировать ПГК и повторение синтеза катализатора в тех же условиях обычно дает отдельные слои оксидного носителя и ПГК. В свою очередь, сильное различие хлоридов палладия и платины по скорости гидролиза (на 4–5 порядков) обуславливает разницу в методиках приготовления и/или свойствах катализаторов Pd/C и Pt/C.

К настоящему времени предложено множество вариантов получения катализаторов Pd/C с применением щелочной обработки, различающихся используемыми реагентами, соотношением между компонентами, порядком и скоростью их смешения, а также физическими параметрами (температура, pH и т.п.). Размер получаемых частиц металла и их распределе-

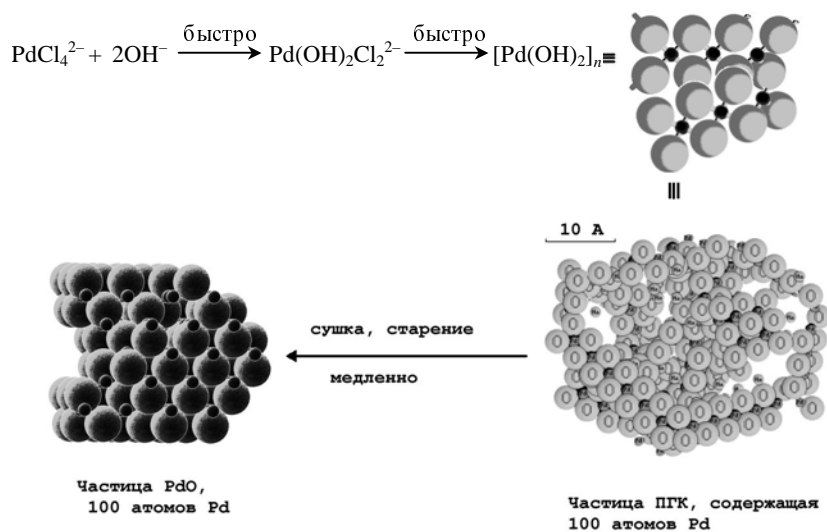


Рис. 4. Схема формирования полигидроксокомплексов палладия при добавке щелочных агентов к раствору хлоропалладата [47]

ние по зерну носителя в первую очередь зависит от последовательности смешения хлоридного предшественника, щелочного агента и носителя. При добавке к носителю раствора с заранее полученными ПГК последние прочно адсорбируются у внешней границы зерен угля, давая наиболее узкий активный слой и обеспечивая, тем самым, максимальную доступность активного компонента для реагентов каталитического процесса (сведение к минимуму диффузионных торможений реакции). Формирование ПГК вне носителя относится, однако, к «тонким» операциям и получаемые при этом катализаторы имеют, как правило, низкую дисперсность. Предпочтительным представляется способ, предложенный разработчиками катализаторов типа ИКТ-3-31 на гранулированном носителе, когда растворы H_2PdCl_4 и Na_2CO_3 смешивают непосредственно перед подачей смеси на сухой носитель, то есть инициируют образование коллоидных частиц вне носителя, но завершают этот процесс уже на углеродной поверхности [54].

Использование дробленого углеродного носителя допускает предварительную адсорбцию хлоридного предшественника металла из кислой среды с последующей щелочной обработкой и формированием ПГК непосредственно на углеродной поверхности. Это позволяет наиболее равномерно распределить предшественник по носителю и обеспечивает высокую дисперсность, если при нанесении хлоридного предшественника из кислой среды удалось избежать образования массивных кристаллитов металла. Свои достоинства имеет и введение хлоридного предшественника в подщелоченную суспензию носителя. В этом случае практически полностью устраняются проблемы, связанные со спонтанным восстановлением хлорида, и получаемые катализаторы могут превосходить по дис-

персности образцы, приготовленные нанесением из кислой среды. Варьируя природу щелочного агента, pH, температуру, скорость введения хлорида палладия и другие параметры, можно ускорить или замедлить образование ПГК и обеспечить закрепление активного компонента на требуемой глубине от наружной поверхности зерна носителя. Эти приемы реализованы в технологии получения порошковых катализаторов Pd/C типа ИКТ-3-20 и последующих модификаций, использовавшихся в промышленности в гидрировании нитроароматических соединений, бензойной кислоты, соединений с олефиновыми связями и других субстратов [54].

Имеются примеры нетривиального влияния условий сушки, восстановления и даже хранения катализаторов Pd/C на их свойства, также как и неожиданного изменения этих свойств при казалось бы слабом изменении условий синтеза или варьировании содержания активного компонента. Не обсуждая это влияние, подчеркнем лишь два момента. Во-первых, наш опыт работы в этой области свидетельствует, что оптимальным катализатором оказывается тот, который заранее настраивают на конкретный процесс, в котором планируется его использование. Во-вторых, сложное строение и химия углеродных носителей по-прежнему оставляют залогом успешной работы с ними следование принципу — знай особенности выбранного носителя [55].

На рис. 5 мы сочли уместным привести пример по гидрированию циклогексена и *орто*-нитрофенола на катализаторах 2%Pd/C, полученных адсорбцией H_2PdCl_4 с последующей обработкой раствором соды (кривые 1–3) или введением H_2PdCl_4 в заранее подщелоченную суспензию носителя (кривая 4). Из рисунка видно, что замена гидрируемого субстрата спо-

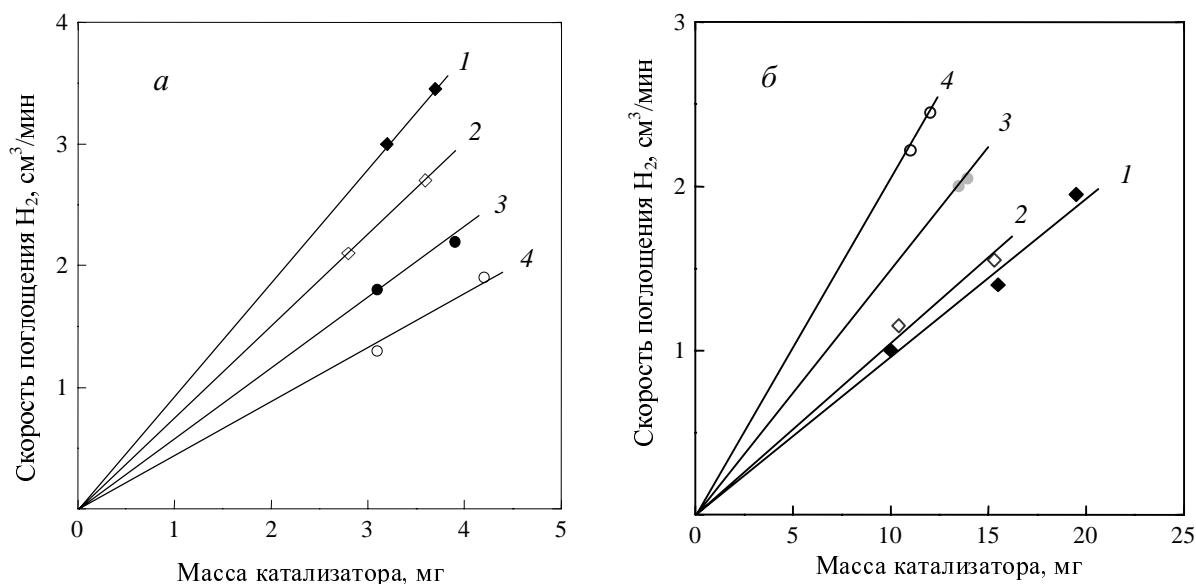


Рис. 5. Влияние предварительной обработки носителя на активность катализатора в гидрировании циклогексена (а) и *о*-нитрофенола (б):

Растворитель метанол; 0 °С; катализатор — 2%Pd/Сибунит. 1 — исходный носитель, 2 — носитель, обработанный в токе H_2 при 500 °С, 3, 4 — носитель, окисленный перманганатом калия

собна изменить порядок образцов по каталитической активности на противоположный.

Влияние предшественника металла на дисперсность и каталитические свойства

Нехлоридные предшественники металла вызывают особый интерес в двух случаях: 1) если выбранный носитель не способен адсорбировать H_2PdCl_4 и гидроксокомплексы палладия (как силикагель) или подвержен сильным деструктивным изменениям в кислой среде (как MgO); 2) при необходимости полностью избежать загрязнения катализатора хлорид-ионами, которые способны оказывать сильное дезактивирующее действие, в частности, в реакциях окисления. Нехлоридные предшественники требуются также при проведении сравнительных исследований и при дизайне каталитических систем с необычным состоянием нанесенного металла. Наибольшее распространение для этих целей получили комплексы палладия с аминными лигандами и ацетилацетоном.

В то время как ацетилацетонаты многих металлов проявляют высокую реакционную способность по отношению к поверхностным гидроксильным группам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, комплексы палладия (как и платины) устойчивы к действию H^+ и OH^- и взаимодействуют только с льюисовскими центрами носителя. Скорость закрепления $\text{Pd}(\text{acac})_2$ на предварительно дегидроксилированной поверхности оказывается существенно выше, чем на поверхности исходного (гидроксилированного) носителя и получаемый в первом случае катализатор отличается «корочковым» покрытием, тогда как второй имеет равномерное распределение металла по грануле $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [56]. Частицы металла формируют, как правило, термической обработкой закрепленного комплекса в окислительной среде с последующим восстановлением при 200–500 °С. На протекающие при таких обработках процессы сильное влияние оказывает как природа носителя, так и среда, в которой проводится термолиз, и при благоприятных условиях оказывается возможным получение очень дисперсных Pd катализаторов [57].

К недостатку ацетилацетонатных, ацетатных и аллильных комплексов можно отнести необходимость использования в этом случае органических растворителей. Напротив, аминные комплексы хорошо растворимы в воде и закрепляются на поверхности носителя по механизму ионного обмена. В зависимости от pH среды и добавок, ионному обмену может сопутствовать и лигандный обмен [58]. С течением времени возможны и менее желательные превращения в координационной сфере адсорбированного комплекса. Показательным примером служит работа [59], в которой длительное выстаивание реакционной смеси вело к гидролизу аминного комплекса платины до нейтральных частиц и полной десорбции с углеродного носителя.

Вообще говоря, применение положительно заряженных комплексов в качестве предшественников металла наиболее оправдано для носителей с кислыми свойствами — таких, как силикагель или цеолиты. Оксид алюминия сильно уступает силикагелю по адсорбционной емкости катионов. По этой причине в системы на основе Al_2O_3 аминные комплексы часто вводят простой пропиткой. Обычно так поступают и с

углеродными носителями. Кроме того, в последнем случае требуется предварительное окисление углеродной поверхности и тщательный подбор условий нанесения; в противном случае содержание адсорбированных ионов может оказаться пренебрежимо мало [60]. Тем не менее, по утверждению авторов работы [61], они приготовили ионным обменом из $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ катализаторы Pd/C, содержащие до 3% (масс.) Pd; при этом размер кристаллитов палладия (1 нм) оказался в несколько раз меньше, чем в соответствующих образцах, приготовленных на SiO_2 .

Как правило, аминные комплексы позволяют реализовать достаточно высокую дисперсность нанесенного металла. С применением $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ в работе [62] удалось достигнуть даже более высокой дисперсности металла (на SiO_2), чем при использовании π -аллильного производного. Вместе с тем, можно встретить достаточно много примеров и менее успешного использования данных предшественников. Например, проведенное в работе [63] сравнение Pd катализаторов, приготовленных на Al_2O_3 и MgO из $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$, PdCl_2 и $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, показало пониженную дисперсность металла как раз в последнем случае.

В определенной степени эту противоречивость можно приписать довольно сильному влиянию условий термолиза на свойства получаемых кристаллитов металла. После публикации Будара [64], который показал возможность формирования из тетрамина Pt(II) поверхностных кластеров, состоящих из шести атомов платины, сложилось мнение, что предварительное разложение таких комплексов в кислоте является неременным условием для получения из них высокодисперсных кристаллитов. Тем не менее, выполненные в последнее время исследования с Pt катализаторами показывают, что результат термообработки нанесенного аминного комплекса определяется совокупностью факторов, включая природу носителя и противоиона в структуре комплекса, поверхностную концентрацию предшественника и др.

Так, в работе [65], нанесенный на SiO_2 комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ дал частицы Pt с размером 1,0–1,2 нм при разложении в He, 1,4–1,6 нм — при прямом восстановлении в H_2 и еще более крупные — после прокалики в O_2 . Предварительная прокалика образцов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволила получить частицы Pt с размером ~1 нм, тогда как прямое восстановление привело к формированию крупных кристаллитов (3,5 нм) [66]. Если в работе [65] оптимальным оказался термолиз в инертной среде, то в работах [23, 67] с системой $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ — прямое восстановление в H_2 . Можно дополнить этот перечень только что опубликованной статьей по разложению $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ на углеродном носителе [68]. В этом случае разложение нанесенного комплекса в любой из сред (He, H_2 или O_2) дало высокодисперсные образцы, но экстремально малые кластеры (0,7 нм) получены после термоокислительной обработки.

Pd катализаторы, по-видимому, имеют более сильную зависимость свойств от условий проводимых работ, чем платиновые. Сравнение данных, полученных одними и теми же авторами для Pt и Pd катализаторов [69, 70], показывает, что эффект среды при разложении нанесенного комплекса Pt носит «количе-

ственный» характер (дисперсность платины снижается с 70 до 40% при отказе от предварительной прокалки и переходе к прямому восстановлению), тогда как дисперсность палладия при таком переходе падала до 11%, и электронная микроскопия показала массивные агрегаты металла. Вместе с тем, необходимо отметить, что закономерности, полученные для одного металла, не обязательно сохраняются для другого. В статье тех же авторов [71] показано, что предварительная обработка в O_2 перед восстановлением нанесенных аминных комплексов дает высокую дисперсность для платины, среднюю для палладия и низкую для Ru и Rh; наоборот, результатом прямого восстановления в H_2 была низкая дисперсность Pd и Pt и высокая для Ru и Rh.

Комплексы палладия различного состава и структуры позволяют моделировать каталитические системы и целенаправленно варьировать их свойства. Однако было бы неправильно ограничивать их роль областью фундаментальных исследований. Примером успешного применения нехлоридного предшественника в промышленной практике является катализатор ИК-53-1, получаемый из нитрата палладия на гранулированном углеродном носителе и предназначенный для использования в высокотемпературных каталитических процессах [72]. Благодаря отличным показателям в диспропорционировании живичной канифоли (в расплаве), этот катализатор использовался на нескольких заводах, а его производство превысило 20 т.

В данном случае предшественник наносится из раствора с окислительными свойствами (азотная кислота), что позволяет предотвратить его спонтанное восстановление на углеродной поверхности. При этом нитрат палладия глубже проникает в гранулы носителя, чем ПГК палладия, и распределяется по большей площади. При синтезе данного катализатора вообще исключают стадию образования ПГК, формирование активного компонента проводят через термическое разложение нанесенного нитрата в строго определенных условиях. Это усиливает связь образующихся частиц палладия с поверхностью носителя и предотвращает спекание при последующем восстановлении и использовании. Получаемый в результате катализатор значительно превосходит «хлоридные» образцы по дисперсности и проявляет способность к длительной

работе в жестких условиях (200–250 °С). Дисперсность палладия сохранялась на уровне 40–50% даже при введении 4%(масс.) Pd, что вряд ли достижимо для образцов на гранулированном носителе при других способах приготовления. На рис. 6 приведены данные электронной микроскопии для одного из таких образцов, свидетельствующие о наличии в нем достаточно однородных частиц палладия с размером 2–3 нм.

Отметим, что для оксидных носителей использование нитратного предшественника металла дает, как правило, образцы, уступающие по дисперсности получаемым из хлорида палладия. Напротив, для углеродного носителя в этом плане предпочтительным оказывается нехлоридный предшественник (разумеется, при соблюдении комплекса других условий). Приведенные в правой части рис. 6 результаты рентгенофазового анализа показывают, что введение ионов хлора даже в готовый катализатор провоцирует рост кристаллитов палладия и они перестают быть рентгеноаморфными (средний размер тех частиц, что проявились на верхней рентгенограмме рис. 6, составляет 14 нм).

Разработанные в ИК СО РАН катализаторы ИК-53-1 с относительно широким активным слоем и ИКТ-3-31, который получают из коллоидного предшественника, взаимно дополняют друг друга и составляют базу для конструирования новых Pd катализаторов практически для любых процессов, проводимых как в мягких, так и очень жестких условиях. Хорошие показатели этого семейства катализаторов в немалой степени обеспечиваются и использованием специального углеродного носителя (Сибунит, совместная разработка ИК и ИППУ СО РАН [73]), отличающегося от традиционных активированных углей высокой прочностью, мезопористой структурой и отсутствием примесей.

Биметаллические и промотированные катализаторы

Ограничимся двумя, но вполне показательными примерами того, насколько сильным может оказаться эффект введения других металлов в состав катализатора или просто в реакцию смесь. Так, дегидрохлорирование полихлоранилинов на катализаторах Pd/C обычно протекает с отщеплением атомов хлора в *ме-*

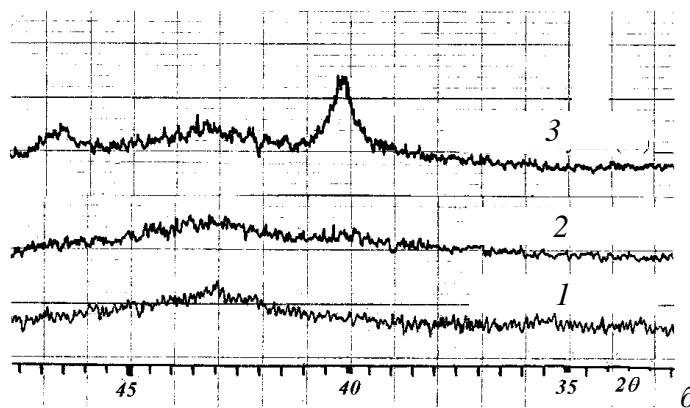
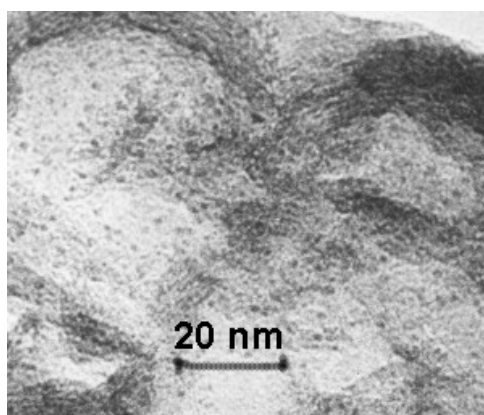


Рис. 6. Микрофотография катализатора 4%Pd/C (а) после термического разложения нитрата палладия и восстановления, рентгенограммы (б) углеродного носителя и катализатора:

1 — Сибунит, гранулы 2–3 мм; 2 — 4%Pd/Сибунит; 3 — 4%Pd/Сибунит после обработки в 1 М растворе NaCl (90 °С, 1 ч) и повторного восстановления

та-положении к аминогруппе, а селективное получение 3,5-дихлоранилина (>95%) в среде HCl требует повышения концентрации кислоты до 4 моль/л. Такая же селективность достигается, однако, и в разбавленной HCl, если добавить иодид-ионы в концентрации всего лишь 10^{-3} г-ион/л, или катионы Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ag^{1+} [74]. В промышленно-важном процессе получения гидросиламина гидрированием нитрат-ионов в фосфорнокислом растворе активность катализаторов Pd/C, Pt/C или PdPt/C удается повысить в сотни раз при введении таких элементов, как германий или олово, в количестве нескольких атомных процентов по отношению к платиновому металлу. Эффект является настолько ярким, что позволяет некоторым авторам [75] считать сами платиновые металлы совершенно инертными в данном процессе и относить проявление активности монометаллическими катализаторами к действию примесей, введенных в катализатор случайным образом.

При получении нанесенных Pd катализаторов, содержащих другие металлы, в основном придерживаются тех же подходов, что и при синтезе монометаллических катализаторов. Вместе с тем, условиями проведения всех стадий синтеза в данном случае приходится уделять еще больше внимания, поскольку требуется не только обеспечить высокую дисперсность активного компонента и оптимальное распределение последнего по зерну и порам носителя, но и сформировать однородные, истинно биметаллические частицы. В применении к биметаллическим катализаторам выделяют [11] три способа нанесения компонентов, в зависимости от характера их взаимодействия в процессе приготовления нанесенного образца, а именно: 1) неселективное нанесение, при котором между предшественниками двух металлов вначале нет химического взаимодействия; 2) селективное нанесение второго компонента за счет реакций на поверхности первого, заранее полученного металла; 3) нанесение гетероатомных комплексов.

К сожалению, возможности последнего способа ограничиваются доступностью соответствующих соединений. При селективном нанесении по способу 2 обычно используют восстановление хемосорбированным водородом, реже — прямое взаимодействие с металлической поверхностью. В работе [76] отмечено, что взаимодействие наносимого соединения платины с хемосорбированным на палладию водородом ведет к осаждению платины на низко координированных атомах Pd, тогда как при взаимодействии с «голой» поверхностью палладия платина распределяется по граням кристаллитов более равномерно.

Обычно стараются предотвратить восстановление второго элемента в растворе, удаляя растворенный водород (продувка раствора инертным газом). Вместе с тем, удачный выбор восстановителя и состава предшественника позволяет провести селективное осаждение последнего и при большой концентрации восстановителя в растворе. Примером служит получение Pd-Au и Pd-Ag катализаторов с «корочковым» покрытием на оксиде алюминия при восстановлении солей золота и серебра на заранее синтезированном катализаторе Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [77]. Отметим, однако, что любые процедуры, проводимые с нанесенными металлическими катализаторами в водной среде при наличии восстано-

теля даже в мягких условиях сопровождаются агрегацией кристаллитов металла.

На практике значительно чаще применяют «неселективное» нанесение обоих предшественников — как более простое. Однако и в этом случае может использоваться легко окисляемый или гидролизующий предшественник, а синтез катализатора требует специальной аппаратуры. Мировое признание получили иницированные в ИК СО РАН работы Ермакова с сотрудниками [78], давшие развитие новому направлению синтеза как моно-, так и биметаллических катализаторов с уникальными свойствами через привязку к носителю π -аллильных и других комплексов с металл-С-связью. В свою очередь, работа [79] служит примером необычного приема, использованного для получения катализатора; в этом случае биметаллические частицы (PdPt) формировали фотокаталитическим соосаждением хлоридных предшественников на поверхности TiO_2 . Для синтеза PdAu и PdPt кластеров в цеолитной матрице Фрассар с сотрудниками использовали комплексы с хелатными лигандами [80].

Обычно исходят из хлоридных или аминных комплексов и используют такой стандартный прием, как совместная пропитка носителя раствором двух предшественников. В работе [81] совместное нанесение H_2PdCl_4 и H_2PtCl_6 на оксид алюминия давало корочковое покрытие гранул носителя с равномерным распределением обоих предшественников внутри активного слоя, тогда как при последовательном нанесении H_2PdCl_4 и H_2PtCl_6 тот комплекс, который наносился первым, оказывался ближе к центру гранул. Однородное распределение обоих предшественников способствует образованию из них биметаллических кристаллитов на последующих стадиях синтеза катализатора. В тех случаях, когда два предшественника существенно различаются по температуре восстановления, образование сплава легко проявляется в неаддитивности кривых температурно-программируемого восстановления моно- и биметаллических образцов (в результате автокаталитического восстановления предшественников на появляющихся зародышах легко восстанавливаемого металла). На рис. 7 приведен пример такой неаддитивности для PdPt катализаторов.

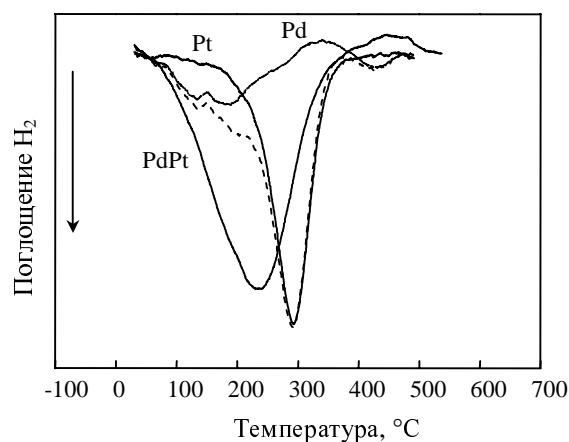


Рис. 7. Кривые ТПВ нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов:

PdPt — (0,125%Pd + 0,23%Pt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Pd — 0,125%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Pt — 0,22%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Штриховой линией показана ожидаемая кривая при независимом восстановлении платины и палладия в биметаллическом катализаторе

Сейчас все больший интерес вызывают катализаторы, содержащие одновременно палладий и платину. Хорошо известно о повышенной эффективности PdPt катализаторов в парциальном окислении спиртовых групп [82] и гидрировании N—O-связи [75], сообщается о повышенной термической стабильности PdPt катализаторов в процессах глубокого окисления [83, 84] и активности в изомеризации углеводов [85]; все больше подтверждений находит повышенная устойчивость этих катализаторов к отравляющему действию серы [86—89]. Существенный промотирующий эффект способны оказать даже небольшие добавки платины к палладию. Примером может служить работа [90] по синтезу окиси пропилена на Ti-содержащих силикалатах, где максимальный выход и селективность по целевому продукту получены при соотношении (Pd/Pt) = 50.

Как и всегда, проявление взаимного влияния двух металлов зависит от конкретных условий синтеза катализатора и той реакции, в которой испытывается катализатор. Так, в работе [91], в которой Pd, Pt, и биметаллические PdPt кластеры были нанесены на поверхность γ -Al₂O₃ лазерным напылением и испытаны в газофазном гидрировании толуола, никакого синергизма в свойствах PdPt образцов или электронного влияния Pt на Pd не зафиксировано — наблюдалась простая аддитивность свойств индивидуальных компонентов.

Закключение

Приведенные в этом обзоре данные являются лишь небольшой выборкой из большого массива опубликованных работ. Складывается впечатление, что формирование активной поверхности катализатора представляет собой запутанную область, переполненную эмпирическими фактами, где опыт и интуиция по-прежнему играют определяющую роль. Механизм и закономерности превращения исходного металлокомплекса в каталитически активный материал известны только в общих чертах, совершенно недостаточных для быстрого создания конкретного катализатора.

Ситуация осложняется многочисленностью и сложной игрой различных факторов, действующих в процессе генезиса катализаторов. Не вызывает сомнений, что природа предшественника металла, характеристики носителя и различные обработки, которые катализатор проходит в процессе синтеза, способны кардинально повлиять на его свойства, но ни один из факторов не может считаться главным, *каждый* играет как положительную, так и отрицательную роль в зависимости от комплекса других условий. В этом — главная причина имеющихся разногласий в простых, казалось бы, вопросах и объяснение тому длительному, как правило, времени, которое занимает разработка новой каталитической системы.

Палладиевые катализаторы завоевали прочные позиции в тонком органическом синтезе, в селективном гидрировании и окислении, дегидрохлорировании, высокотемпературных процессах дожигания и других экологически важных реакциях. В крупнотоннажных процессах основного органического синтеза палладий находит применение в изомеризации олефинов, их гидроочистке от полиненасыщенных углеводов, в синтезе капролактама и некоторых мо-

номеров (винил- и аллилацетат), в очистке терефталевой кислоты.

Хорошие перспективы имеет внедрение Pd-содержащих катализаторов и в многотоннажные базовые процессы нефтепереработки, в которых до настоящего времени они не применялись. Прежде всего это относится к производству высококачественных моторных топлив: каталитическому риформингу и скелетной изомеризации бензиновых фракций, гидроочистке и гидродеароматизации керосиновых и дизельных фракций для получения экологически чистых бензинов, реактивных и дизельных топлив с содержанием серы менее 10 м.д. Постоянное ужесточение экологических норм вынуждает пересматривать стандарты на углеводородный состав моторных топлив в сторону существенного снижения содержания ароматических углеводородов и примесей гетероатомов S и N. Для осуществления этих тенденций необходима модернизация переработки нефти, создание новых каталитических технологий. Первым и очевидным шагом в этом направлении является разработка нового процесса каталитического риформирования бензиновых фракций, в котором при меньшем выходе ароматических углеводородов достигаются высокие октановые числа риформата за счет увеличения содержания изопарафинов.

Изучение обширной научной литературы показывает, что необходимо инициировать более глубокие исследования по молекулярному дизайну активных структур в многокомпонентных системах, взаимодействий между металлом и носителем, изучению механизма действия промоторов и обоснованному выбору модифицирующих добавок для обеспечения ионного состояния металла в условиях каталитического процесса.

Эти задачи потребуют соединения усилий многих научных коллективов, но, при должном запросе со стороны практики, их решение станет лишь делом времени. Об этом свидетельствует весь исторический опыт развития области нанесенных металлических катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Под ред. Э.Б. Стайлза. Пер. с англ. М.: Химия, 1991.
2. *Augustine R.L.* Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist. N.Y.: Marcel Dekker, 1996.
3. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ed. G. Ertl e. a. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
4. *Ponec V., Bond G.C.* Catalysis by Metals and Alloys. Amsterdam: Elsevier, 1995.
5. *Kung H.H., Kung M.C.* Top. Catal., 2005, v. 34, p. 77—83.
6. Catalytic Hydrogenation. Ed. L. Cerveny. Amsterdam: Elsevier, 1986.
7. *Karpinski Z.* Adv. Catal., 1990, v. 37, p. 45—100.
8. *Cameron D.S., Cooper S.J., Dodgson I.L. e. a.* Catal. Today, 1990, v. 7, p. 113—137.
9. *Radovic L.R., Rodriguez-Reinoso F.* In: Chemistry and Physics of Carbon, v. 25. Ed. P.A. Thrower. N. Y.: Marcel Dekker, 1997, p. 243—358.
10. *Toebes M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2001, v. 173, p. 75—98.
11. *Coq B., Figueras F.* Ibid., 2001, v. 173, p. 117—134.
12. *Heiz U., Schneider W.-D.* J. Phys. D: Appl. Phys., 2000, v. 33, № 11, p. R85—R102.
13. *Klabunde K.J., Ralston D., Zoellner R. e. a.* J. Catal., 1978, v. 55, p. 213—227.

14. *Serp P., Hierso J.C., Feurer R. e. a.* Carbon, 1999, v. 37, p. 527–530.
15. *Bradley J.S., Millar J.M., Hill E.W., Behal S. J.* Catal., 1991, v. 129, p. 530–539.
16. *Troitski S.Yu., Serebriakova M.A., Fedotov M.A. e. a.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2000, v. 158, p. 461–465.
17. *Michel J.B., Schwartz J.T.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1987, v. 31, p. 669–687.
18. *Scott R.W.J., datye A.K., Crooks R.M.* J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 3708–3709.
19. *van Doorn J., Wakker J.P., Moulijn J.A.* Appl. Catal., 1989, v. 49, p. 319–327.
20. *Centi G. J.* Mol. Catal. A: Chemical, 2001, v. 173, p. 287–312.
21. *Sachtler W.M.H., Zhang Z.* Adv. Catal., 1993, v. 39, p. 129–220.
22. *Moroz E.M., Bogdanov S.V., Simonov P.A.* Proc. 6th Eur. Powder Diffraction Conf, Budapest, 1998, Abstr. P. 281.
23. *Goguet A., Aouine M., Aires F. J. C. S., de Mallmann A. e. a.* J. Catal., 2002, v. 209, p. 135–144.
24. *Дуплякин В.К., Доронин В.П., Цумбал Т.В. и др.* Докл. АН СССР, 1985, т. 281, 1, с. 89–93.
25. *Shelimov B., Lambert J.-F., Che M., Didillon B.* J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 545.
26. *Spenadel L., Boudart M.* J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 204–207.
27. *Nellist P.D., Pennycook S.J.* Science, 1996, v. 274, p. 413.
28. *Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykos X.E.* Appl. Catal. B: Environmental, 1997, v. 13, p. 175.
29. *Contescu C., Macovei D., Craiu C. e. a.* Langmuir, 1995, v. 11, p. 2031–2040.
30. *Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М. и др.* Докл. АН СССР, 1989, т. 305, 3, с. 648–652.
31. *Beji A.S.* React. Kinet. Catal. Lett. 1996, v. 57, p. 349–359.
32. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Курьянов Д.И. и др.* Катализ в промышленности, 2003, № 6, с. 3–12.
33. *Дуплякин В.К.* В сб.: Научные основы приготовления и технологии катализаторов (племнарные лекции III Конф. РФ и стран СНГ). Ярославль, Новосибирск, 1996, с. 7.
34. *Mori T., Suzuki K.* Catal. Lett., 2002, v. 78, p. 43–47.
35. *Delage M., Didillon B., Huiban Y. e.a.* Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, v. 130 D, p. 1019–1024.
36. *Sun K., Liu J., Nag N., Browning N.D.* Catal. Lett., 2002, v. 84, p. 193–199.
37. *Gopinath R., Lingaiah N., Seshu Babu N. e.a.* J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004, v. 223, p. 289–293.
38. *Rades T., Pak Ch., Polisset-Thfoin M. e.a.* Catal. Lett., 1994, v. 29, p. 91–103.
39. *Phillips J., Weige J., Herskowitz M., Kogan S.* Appl. Catal. A: General, 1998, v. 173, p. 273–287.
40. *Krishnankutty N., Vannice M.A.* J. Catal., 1995, v. 155, p. 312–326.
41. *Krishnankutty N., Vannice M.A.* Ibid., 1995, v. 155, p. 327–335.
42. *Krishnankutty N., Li J., Vannice M.A.* Appl. Catal. A: General, 1998, v. 173, p. 137–144.
43. *Stiles A.B.* Catalyst Manufacture. Laboratory and Commercial Preparations. N.Y.: Marcel Dekker, 1983.
44. *Machek V., Hanika J., Sporcka K. e. a.* Proc. 3d Int. Symp. on Preparation of Heterogen. Catalysts. Louvain-la-Neuve, 1982, A5.1.
45. *Gurevich S.V., Simonov P.A., Lisitsyn A.S. e. a.* React. Kinet. Catal. Lett., 1990, v. 41, p. 211–216.
46. *Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T.* Appl. Catal. A: General, 1998, v. 173, p. 259–271.
47. *Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А.* Кинетика и катализ, 2000, т. 41, с. 281–297.
48. *Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P. e. a.* Carbon, 1997, v. 35, p. 73–82.
49. *Card R.J., Schmitt J.L., Simpson J.M.* J. Catal., 1983, v. 79, p. 13–20.
50. *Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P. e. a.* Carbon, 2000, v. 38, p. 1241–1255.
51. *Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likhobolov V.A. e. a.* Appl. Catal. A: General, 2000, v. 204, p. 229–240.
52. *Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Boehm H.P., Likhobolov V.A.* React. Kinet. Catal. Lett., 2000, v. 71, p. 165–172.
53. *Lisitsyn A.S., Gurevich S.V., Chuvilin A.L. e. a.* Ibid., 1989, v. 38, p. 109–114.
54. *Семиколонов В.А.* Ж. прикл. химии, 1997, т. 70, с. 785–796.
55. *Bird A.J.* In: Catalyst Supports and Supported Catalysts. Ed. A.B. Stiles. Boston: Butterworths, 1987, p. 107–137.
56. *van Veen J.A.R., Jonkers G., Hesselink W.H. J.* Chem. Soc. Faraday Trans., 1989, v. 85, p. 389–413.
57. *Daniell W., Landes H., Fouad N.E., Knuzinger H. J.* Mol. Catal. A: Chemical, 2002, v. 178, p. 211–218.
58. *Spielbauer D., Zeilinger H., Knozinger H.* Langmuir, 1993, v. 9, p. 460–466.
59. *Kim K.T., Kim Y.G., Chung J.S.* Carbon, 1993, v. 31, p. 1289–1296.
60. *Martin M.A., Pajares J.A., Tejuca L.G.* Nouv. J. Chim., 1985, v. 9, 261–266.
61. *Brazi E., Cordier G., Sauvion G. N.* In: New Frontiers in Catalysis. Ed. L. Guzzi e. a. Amsterdam: Elsevier, 1993, p. 2459–2462.
62. *Gubitis G., Berton A., Camia M., Pernicone N.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1983, v. 16, p. 431–438.
63. *Mahata N., Vishwanathan V. J.* Catal., 2000, v. 196, p. 262–270.
64. *Dalla Betta R.A., Boudart M.* In: Proc. 5th Int. Congr. on Catal. Ed. J. Hightower, 1973, v. 1, p. 1329–1337.
65. *Oudenhuijzen M.K., Kooyman P.J., Tappel B. e.a.* J. Catal., 2002, v. 205, p. 135–146.
66. *Munoz-Paez A., Koningsberger D.C.* J. Phys. Chem., 1995, v. 99, p. 4193–4204.
67. *Goguet A., Schweich D., Candy J.-P.* J. Catal., 2003, v. 220, p. 280–290.
68. *Shih C.-C., Chang J.-R.* Mater. Chemistry and Physics, 2005, v. 92, p. 89–97.
69. *Zou W., Gonzalez R.D.* J. Catal., 1992, v. 133, p. 202–219.
70. *Zou W., Gonzalez R.D.* Catal. Lett., 1992, v. 12, p. 73–86.
71. *Zou W., Gonzalez R.D.* Catal. Today, 1992, v. 15, p. 443–453.
72. *Лисицын А.С., Романенко А.В., Лихолобов В.А., Родионов В.А.* Патент РФ № 2056939.
73. *Surovikin V.F., Plaxin G.V., Semikolenov V.A. e. a.* US Patent № 4978649.
74. *Cordier G., Colleuille Y.* In: Catalysis of Organic Reactions. Ed. J.R. Kosak. N.Y.: Marcel Dekker, 1984, p. 197–210.
75. *van de Moesdijk C.G.M.* In: Catalysis of Organic Reactions. Ed. J.R. Kosak. N.Y.: Marcel Dekker, 1984, p. 379–407.
76. *Micheaud C., Marücot P., Guürin M., Barbier J.* Appl. Catal. A: General, 1998, v. 171, p. 229–239.
77. *Miura, M., Terasaka, K. Oki, T. Matsuda.* In: New Frontiers in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1993, p. 2379–2382.
78. *Yermakov Yu.I.* Catal. Rev. Sci. Eng., 1976, v. 13, p. 77–120.
79. *Herrmann J.-M., Disdier J., Pichat P. e. a.* J. Catal., 1991, v. 132, p. 490–497.
80. *Rades T., Polisset-Thfoin M., Fraissard J.* Top. Catal., 2000, v. 11/12, p. 283.
81. *Summers J.C., Hegedus L.L.* J. Catal., 1978, v. 51, p. 185–192.
82. *Mallat T., Baiker A.* Catal. Today, 1994, v. 19, p. 247–283.
83. *Narui K., Yata H., Furuta, K. e. a.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 179, p. 165–173.
84. *Ozawa Ya., Tochihara Y., Watanabe A. e. a.* Chem. Lett., 2003, v. 32, p. 246–247.
85. *Barrera A., Montoya J.A., Viniegra M. e. a.* Appl. Catal. A: General, 2005, v. 290, p. 97–109.
86. *Arribas M.A., Fornes V., Martinez A.* Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, v. 138, p. 231–238.
87. *Barrio V.L., Arias P.L., Cambra J.F. e. a.* Catalysis Commun., 2004, v. 5, p. 173–178.
88. *Lee J.-K., Rhee H.-K.* J. Catal., 1998, v. 177, p. 208–216.
89. *Watanabe K., Kawakami T., Baba K., Kimura T.* J. Jap. Petroleum Inst., 2004, v. 47, p. 348–354.
90. *Meiers R., Dingerdisen U., Holderich W.F.* J. Catal., 1998, v. 176, p. 376–386.
91. *Roussel J.L., Stievano L., Aires F.J. e. a.* Ibid., 2001, v. 197, p. 335–343.